

AD

Korean Patent Publication No. 1992-977

[Abstract]

Korean Patent Publication No. 1992-977 contemplates a method of plating with nickel-tungsten a die for high temperatures that has satisfactory high-temperature hardness and provides improved releaseability from a mold. 0.15 to 0.35 M/l of any one component selected from nickel sulfate, nickel amiosulfonate and ammonium nickel sulfate, 0.15 to 0.35 M/l of any one component selected from tungsten natrium and tungsten potassium, and 0.30 to 0.70 M/l of citric acid are mixed together to form a plating bath and ammonium is used to adjust the bath to have a pH of 6.0 to 8.0. Then, with a die to be plated serving as a cathode and stainless steel serving as an insoluble anode, electrolysis is provided at 55 to 75°C with a current density of 10 to 25 angstrom/dm<sup>2</sup>. The document also discloses that the plating layer of nickel-tungsten having a tungsten content of 40 to 50% exhibits the most excellent physical property.

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> (11) 공개번호 특 1992-0000977  
C25D 5/10 (43) 공개일자 1992년01월29일

(21) 출원번호 특 1990-0008936  
(22) 출원일자 1990년06월18일  
(71) 출원인 삼성코닝 주식회사 한형수  
경기도 화성군 태안읍 신리 472  
(72) 발명자 정대홍  
경기도 수원시 지동 212-40 (22통4반)  
최왕규  
서울특별시 도봉구 쌍문1동 486-112호 삼익빌라 308호  
변성식  
경기도 안양시 석수동 백조아파트 203동 406호  
(74) 대리인 허상훈

심사청구 : 없음

(54) 고온용 금형의 니켈-텅스텐 도금방법

요약

내용 없음

명세서

[발명의 명칭]

고온용 금형의 니켈-텅스텐 도금방법

본 내용은 요부공개 건이므로 전문 내용을 수록하지 않았음

(57) 청구의 범위

청구항 1

황산니켈, 설��파민산니켈, 황산니켈암모늄중에서 선택된 어느 하나의 성분 0.15~0.35M/l 와, 텅스텐산나트륨, 텅스텐산칼륨중에서 선택된 어느 하나의 성분 0.15~0.35M/l 및 구연산 0.30~0.70M/l 를 혼합하여 도금욕을 형성하고, 암모니아수를 사용하여 이 도금욕의 pH를 6~8.0로 되도록 조절한 다음, 도금될 금형을 음극으로 하고, 스테인레스강을 불용성 양극으로 하여, 55~75℃의 온도에서 10~25A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도로 전해시켜서 되는 것을 특징으로 하는 고온용 금형의 니켈-텅스텐 도금방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 석출된 도금층은 450~600℃의 온도에서 시효열처리하는 것을 특징으로 하는 고온용 금형의 니켈-텅스텐 도금방법.

※ 참고사항 : 최초출원 내용에 의하여 공개하는 것임.

3/12

# 명세서

## 1. 발명의 명칭

고온용 금형의 니켈-텅스텐 도금방법

## 2. 발명의 상세한 설명

본발명은 고온용 금형의 니켈-텅스텐 도금방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유리성형용 금형이나 플라스틱 성형용 금형은 물론, 시계케이스나 피스톤링, 롤(Roll) 등의 표면을 처리하는데 유용한 니켈-텅스텐 도금방법에 관한 것이다.

종래에는 고온용 금형의 표면처리 방법으로 주로 크롬도금을 사용하여 왔다. 종래에 사용되어온 크롬도금은 무수크롬

4/12

산과 황산을 주성분으로하는 크롬산-황산욕으로, 이를 전해시켜 도금을 행하기 위해서는 불용성 양극을 사용하는데 주로 납이 사용되어 왔고, 또한 도금시의 전류밀도는 일반적으로  $40 \sim 60 \text{ A/dm}^2$  이며  $40 \sim 60^\circ \text{C}$ 에서 도금을 행한다.

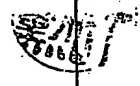
그러나, 이러한 종래의 크롬산-황산욕 도금방법에서는 크롬도금욕의 주성분인 크롬산이 맹독성을 가지고 있으며, 도금욕의 pH가 매우 낮아서 작업환경이 매우 열악하고 심각한 공해문제를 유발할뿐만 아니라, 전류효율이 낮아서 도금속도가 느리기때문에 도금에 장시간이 소요되는 문제점이 있었다.

또한, 종래의 크롬산-황산도금욕을 이용한 도금막은 상온경도는 비교적 우수하나 고온에서는 급격한 경도저하가 일어나서 고온에서 고경도가 요구되는 곳에는 적용하기가 어렵고, 성형물과의 이형성이 불량한 문제점이 있었다.

이러한 문제점 외에도 도금층의 내부응력이 매우커서 미세균열이 많이 존재하는 단점이 있고, 고온에서는 도금층의 내산화성이 떨어져서 고온에서는 장시간 사용할 수 없는 단점이 있다.

이에, 본발명은 종래의 크롬산-황산도금에서 나타나는 문제점을 해결하여 고온경도와 이형성 및 내산화성이 우수한 도

5/12



금박을 형성하므로써, 고온용 금형의 수명을 크게 연장시켜줄 수 있고 열악한 작업환경과 공해문제를 해결해줄 뿐아니라 전류효율이 높아서 도금시간을 크게 단축할 수 있는 고온용 금형의 새로운 도금방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

이하, 본발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

본발명은 황산니켈, 설파민산니켈, 황산니켈암모늄중에서 선택된 어느하나의 성분 0.15 ~ 0.35 M/l 와, 텅스텐산나트륨, 텅스텐산칼륨중에서 선택된 어느하나의 성분 0.15 ~ 0.35 M/l 및 구연산 0.30 ~ 0.70 M/l 를 혼합하여 도금욕을 형성하고 암모니아수로 이 도금욕의 pH 를 6 ~ 8.0 이 되도록 조절한다음, 도금될 금형을 음극으로 하고, 스테인레스강을 불용성 양극으로 하여 55 ~ 75° C 의 온도에서 10 ~ 25 A/dm<sup>2</sup> 의 전류밀도로 전해시켜서 되는 것을 특징으로 하는 고온용금형의 니켈-텅스텐 도금방법인 것이다.

이하, 본발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본발명에 따라 고온용 금형을 도금하기 위해서는 먼저, 니켈-텅스텐 합금 도금욕을 형성하게 되는데, 본발명에 따른 도금욕은 니켈이온을 공급하는 시약 0.15 ~ 0.35 M/l 와 텅스텐 이온을 공급하는 시약 0.15 ~ 0.35 M/l , 그리고 착화제

6/12

0.30 ~ 0.70 M/l 및 pH 조절제로 이루어진다.

이때 니켈이온을 공급하는 시약으로는 황산니켈, 설페이트산 니켈, 황산니켈암모늄중의 어느하나를 사용할 수 있고, 텅스텐 이온을 공급하는 시약으로는 텅스텐산나트륨, 텅스텐산칼륨 중의 어느하나를 선택하여 사용할 수 있다. 또한, 착화제로서는 구연산을 사용할 수 있고, pH 조절제로는 암모니아수를 사용할 수 있다.

본발명에 있어서 착화제는 니켈과 텅스텐의 착화물을 형성시켜 이들의 진위석출을 유사하게 만들어주므로써 두가지 원소들 동시에 석출시켜 주는 역할을 하게되는데, 이때 니켈과 텅스텐의 전기화학당량이 1.095 g/Ah 와 1.143 g/Ah 이므로 이들 고려하여 도금욕의 조성비율을 조절하면 니켈과 텅스텐의 석출량을 조절할 수 있다.

이렇게 하여 석출된 도금층의 함량이 39% 이하이면 도금층이 면심입방구조(FCC)의 니켈-텅스텐 고용체가 형성되고, 39 ~ 50%의 텅스텐을 함유하게되면 결정립이 현저하게 미세화된 면심입방의 유사결정인  $NI_4W$  조성의 금속간화합물을 형성하며, 50% 이상의 텅스텐을함유하면 비결정질 특유의 성질을 나타낸다.

7/12

본발명에서는 텅스텐의 함량이 40 ~ 50% 정도 포함되어 있는 도금층이 가장 우수한 물성을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

이러한 니켈-텅스텐 합금도금욕을 고온용 금형에 도금하기 위해서는 도금될 금형을 음극으로 하고, 스테인레스강을 불용성 양극으로 하여 55 ~ 75°C의 온도에서 10 ~ 25 A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도로 전기도금하면 된다.

이때 전류밀도가 10 A/dm<sup>2</sup> 이하일 경우에는 도금속도가 떨어지고 텅스텐의 함량이 저하되며 반대로 25A/dm<sup>2</sup> 이상일 경우에는 도금층이 균일하지 못하며 균열의 발생이 심해져서 도금층에 나쁜 영향을 끼치므로 10 내지 25 A/dm<sup>2</sup>의 전기밀도에서 도금을 시행한다. 이때의 전류효율도 90% 이상으로 크롬도금에 비해 월등히 우수하다.

본발명에 따른 니켈-텅스텐 합금도금층은 종래의 크롬도금층에 비해 미세균열이 월등히 작은데 그 이유는 도금층의 내부응력이 매우 작기때문에 균열의 발생이 억제되는 것이다. 그러나, 니켈-텅스텐 합금도금층도 도금시간을 길게하여 도금층의 두께가 두꺼워지면 균열이 발생할 우려가 있으므로 주의해야 한다.

한편, 본발명에 따라 형성된 니켈-텅스텐 합금도금층을

8/12

450 내지 600° C의 온도에서 시효열처리하게 되면 상온 및 고온경도가 향상되고, 조직이 더욱 치밀해져서 보다 우수한 물성을 나타내게 된다.

이하, 실시예들들이 본발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

#### 실시예 1

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.23 M/l
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.23 M/l
구연산	0.48 M/l
암모니아수	pH 조절제
pH	6.0

상기와 같은 조성의 니켈-텅스텐 합금도금욕을 형성하고, 스테인레스강을 양극으로 하고, 금형용 음극으로 하여 70° C의 온도에서 20 A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도로 5분동안 전기도금을 실시한다.

주사전자현미경을 사용하여 도금층을 관찰하고, 성분분석



9/12

을 실시한 결과, 텅스텐의 함량이 47% 이고, 니켈의 함량이 52.5% 인 도금층이 형성되었다.

또한, 미세경도 측정기를 사용하여 경도를 측정한 결과, 400 내지 500 Hv 정도의 경도를 나타내었고, 이것을 다시 600° C 에서 시효열처리시킨 결과 900 내지 1000 Hv 정도의 경도를 나타내었으며 도금층 표면에서 미세균열은 발견되지 않았다.

### 실시예 2

$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.25 M/l
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.25 M/l
구연산	0.5 M/l
암모니아수	pH 조절제
pH	7.0
온도	65° C
전류밀도	15 A/dm <sup>2</sup>
도금시간	4분
양극	스테인레스강

10  
12

상기 조건으로 전기도금율 실시하여 실시예 1과 동일한 방법으로 분석한결과, 텅스텐의 함량이 43%, 니켈의 함량이 57% 였고, 경도는 450 내지 550 Hv 였으며, 시효열처리에 의해 1000 내지 1200 Hv 정도로 경도의 상승이 이루어졌다.

본발명은 무수크롬산과 같은 공해유발물질을 사용하지 않고 중성에 가까운 도금욕을 사용하므로 공해문제와 작업환경 문제가 발생하지 않으며 고온경도, 이형성이 우수하고 고온에서의 내산화성도 우수하여 고온용 금형의 수명을 획기적으로 연장시키고 전류효율이 높기때문에 도금시간이 단축되고 소요 전력이 작아서 생산성이 향상되고 도금비용이 작아지게 된다.

또한, 도금층의 두께를 적절히 유지할 경우 균열의 발생이 없어서 환경으로 부터 소지금속을 보호할 수 있다.

11/12

### 3. 특허청구의 범위

1. 황산니켈, 설파민산니켈, 황산니켈암모늄중에서 선택된 어느하나의 성분 0.15 ~ 0.35 M/l와, 텅스텐산나트륨, 텅스텐산칼륨중에서 선택된 어느하나의 성분 0.15 ~ 0.35 M/l 및 구연산 0.30 ~ 0.70 M/l를 혼합하여 도금욕을 형성하고, 암모니아수를 사용하여 이 도금욕의 pH를 6 ~ 8.0로 되도록 조절한다음, 도금될 금형을 음극으로 하고, 스테인레스강을 불용성 양극으로 하여, 55 ~ 75°C의 온도에서 10 ~ 25 A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도로 전해시켜서 되는 것을 특징으로 하는 고온용 금형의 니켈-텅스텐 도금방법.

2. 제1항에 있어서, 석출된 도금층은 450 ~ 600°C의 온도에서 시효열처리 하는 것을 특징으로 하는 고온용 금형의 니켈-텅스텐 도금방법.

출원인 삼성코닝주식회사

대표이사: 한형수

대리인

변리사

허 상 훈

